

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

E

(11)Publication number : 07-164746

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/30

(21)Application number : 05-317555

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 17.12.1993

(72)Inventor : IIDA KAZUYUKI
MARUYAMA ATSUSHI
SANO HIDEKAZU

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve image contrast and enable the formation and erasure of an image by providing a reversible thermal recording layer containing an electron donating dye precursor and an electron acceptive compd. represented by a specific general formula on a support.

CONSTITUTION: A reversible thermal recording material is formed by providing a reversible thermal recording layer containing a usually colorless or light-colored electron donating dye precursor and an electron acceptive compd. represented by formula (wherein n is an integer of 1-3, R1 is a 1-18C divalent hydrocarbon group, X is a divalent group containing at least one -CONH- bond and R2 is a 1-24C hydrocarbon group) on a support. As a concrete example of the electron acceptive compd., there is N-n-dodecyl-2-(p-hydroxyphenylthio) acetamide or N-n-octadecyl-2-(p-hydroxyphenylthio) acetamide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3233761

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-164746

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 5/30			B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 A 1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平5-317555	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月17日	(72) 発明者	飯田 和之 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72) 発明者	丸山 淳 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72) 発明者	佐野 秀和 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内

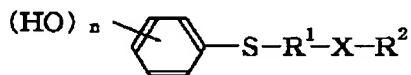
(54) 【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

【構成】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる下記一般式1で表される電子受容性化合物とを含有する可逆性感熱記録材料。

【化1】

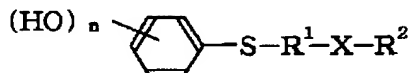


(式化1中、nは1以上3以下の整数を、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、Xは-C(=O)NH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表し、R²は炭素数1から24の炭化水素基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる下記一般式 1 で表される電子受容性化合物とを含有する可逆性感熱記録材料。

【化 1】



(式 1 中、n は 1 以上 3 以下の整数を、R¹ は炭素数 1 から 18 の二価の炭化水素基を、X は -CONH- 結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表し、R² は炭素数 1 から 24 の炭化水素基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 43-4160 号、特公昭 45-14039 号公報等に開示されている。

【0003】 一般にこのような感熱記録材料は、一度画像を形成するとその部分を消去して再び画像形成前の状態に戻すことは不可能であるため、さらに情報を記録する場合には画像が未形成の部分に追記するしかなかった。このため感熱記録部分の面積が限られている場合には、記録可能な情報が制限され必要な情報を全て記録できないという問題が生じていた。

【0004】 近年、この様な問題に対処するため画像形成・画像消去が繰り返して可能な可逆性感熱記録材料が考案されており、例えば、特開昭 54-119377 号公報、特開昭 63-39377 号公報、特開昭 63-41186 号公報では、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子から構成された感熱記録材料が記載されている。しかしこの方法は、熱エネルギーによって感熱記録材料の透明度を可逆的に変化させる物であるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分である。

【0005】 また、特開昭 50-81157 号公報、特開昭 50-105555 号公報に記載された方法においては、形成する画像は環境温度に従って変化するものであるため、画像形成状態と消去状態を保持する温度が異なっており、常温下ではこの 2 つの状態を任意の期間保持することが出来ない。

【0006】 さらに、特開昭 59-120492 号公報

には、呈色成分のヒステリシス特性を利用し、記録材料をヒステリシス温度域に保つことにより画像形成状態・消去状態を維持する方法が記載されているが、この方法では画像形成及び消去に加熱源と冷却源が必要な上、画像の形成状態及び消去状態を保持できる温度領域がヒステリシス温度領域内に限られる欠点を有しており、日常生活の温度環境で使用するには未だ不十分である。

【0007】 一方、特開平 2-188293 号公報、特開平 2-188294 号公報、国際公開番号 WO90/11898 号には、ロイコ染料と加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる顕減色剤から構成される可逆性感熱記録媒体が記載されている。顕減色剤は、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物で、熱エネルギーの制御により酸性基による発色作用または塩基性基による消色作用の一方を優先的に発生させ、発色と消色を行うものである。しかしこの方法では、熱エネルギーの制御のみで完全に発色反応と消色反応を切り換えることは不可能で、両反応がある割合で同時に起こるため、十分な発色濃度が得られず、また、消色が完全には行えない。そのため十分な画像のコントラストが得られない。また、塩基性基の消色作用は常温で発色部にも作用するため、経時的に発色部の濃度が低下する現象が避けられない。そして、特開平 5-124360 号公報には加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる可逆性感熱記録媒体が記載されており、電子受容性化合物として有機リン酸化合物、α-ヒドロキシ脂肪酸カルボン酸、脂肪酸ジカルボン酸及び炭素数 12 以上の脂肪酸基を有するアルキルチオフェノール、アルキルオキシフェノール、アルキルカルバモイルフェノール、没食子酸アルキルエステルなどの特定のフェノール化合物が例示されている。しかし、この記録媒体でもやはり発色濃度が低い、または、消色が不完全というふたつの問題を同時に解決することはできないし、更に、その画像の経時的安定性においても実用上満足すべきものにならない。

【0008】 このように、従来の技術では良好な画像コントラストを持ち、画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な実用的可逆性感熱記録材料は存在しない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

【0010】

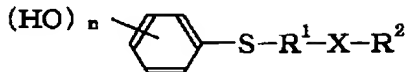
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、この課題を解決するため研究を行った結果、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化、すなわち、発色及び消色を生じせしめる下記一般式 2 で表される電子受容性化合物が存在することを見い

3

出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【化2】



【0012】(式化2中、nは1以上3以下の整数を、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、Xは-CONH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表し、R²は炭素数1から24の炭化水素基を表す。)

【0013】化2で表される化合物の中、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数1から12の二価の炭化水素基である。R²は炭素数1から24の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数6から22の炭化水素基である。更に、R¹とR²との炭素数の和が11以上35以下である場合が特に好ましい。R¹及びR²は具体的には主として、各々アルキレン基及びアルキル基を表すが、それぞれその基中に芳香環を含んでもよく、特にR¹の場合は芳香環のみでもよい。一方、式化2中のXは-CONH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表すが、その具体例としては、アミド(-CONH-、-NHCO-)、尿素(-NHCONH-)、ウレタン(-NHCOO-、-OCNH-)、ジアルシルアミン(-CONHCO-)、ジアルシルヒドラジド(-CONHNHCO-)、しゅう酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHCONH-)、アシル尿素(-NHCONHCO-)、3-アシルカルバジン酸エステル(-CONHNHCOO-)、セミカルバジド(-NHCONHNH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-)、アシルアミノメタン(-CONHCH₂NHCO-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-CONHCH₂NHCONH-)、マロンアミド(-NHCOCH₂CONH-)等の基が挙げられる。

【0014】本発明に用いる、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる電子受容性化合物の具体例としては、下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0015】N-n-ドデシル-2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアミド、N-n-オクタデシル-2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアミド、N-n-デシル-3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロパンアミド、N-n-オクタデシル-3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロパンアミド、N-n-オクタデシル-6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサアミド、N-n-デシル-11-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ウンデカンアミド、N-(p-n-オクチル

4

フェニル)-6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサアミド、N-n-オクタデシル-p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ベンズアミド、N-(p-ヒドロキシフェニルチオ)メチル-n-ドデカンアミド、N-(p-ヒドロキシフェニルチオ)メチル-n-オクタデカンアミド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-n-オクタデカンアミド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキシル]-n-デカンアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]-n-オクタデカンアミド、N-(p-ヒドロキシフェニルチオ)メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-(p-ヒドロキシフェニルチオ)メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(3,4-ジヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキシル]-N'-n-デシル尿素、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[10-(p-ヒドロキシフェニルチオ)デシル]-N'-n-デシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]カルバミン酸-n-オクタデシル、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキシル]カルバミン酸-n-テトラデシル、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]カルバミン酸-n-ドデシル、N-n-オクタデシルカルバミン酸-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]、N-n-デシルカルバミン酸-[11-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ウンデシル]、N-n-テトラデシルカルバミン酸-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]、N-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロピオン]N-n-オクタデカノイルアミン、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサノイル]N-n-オクタデカノイルアミン、N-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロピオン]N-(p-n-オクチルベンゾイル)アミン、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)アセト]N'-n-ドデカノヒドラジド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)アセト]N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロピオン]N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェニルチオ)プロピオン]N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサノ]N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサノ]N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサノ]N'-n-オクチルベンゾヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシ

5

フェニルチオ) ウンデカノール-N'-n-デカノヒドラジ
 ド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニルチオ) ウン
 デカノール-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[1
 1-(p-ヒドロキシフェニルチオ) ウンデカノール-N'
 -n-オクタデカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒ
 ドロキシフェニルチオ) ウンデカノール-N'-(6-フェ
 ニル) ヘキサノヒドラジド、N-[11-(3, 4, 5
 -トリヒドロキシフェニルチオ) ウンデカノール]-N'-
 n-オクタデカノヒドラジド、N-[p-(p-ヒドロ
 キシフェニルチオ) ベンゾ]-N'-n-オクタデカノ
 ヒドラジド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ
 メチル) ベンゾ]-N'-n-オクタデカノヒドラジ
 ド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ) エチ
 ル]-N'-n-テトラデシルオキサミド、N-[3-(
 p-ヒドロキシフェニルチオ) プロピル]-N'-n-
 オクタデシルオキサミド、N-[3-(3, 4-ジヒ
 ドロキシフェニルチオ) プロピル]-N'-n-オクタ
 デシルオキサミド、N-[11-(p-ヒドロキシフェ
 ニルチオ) ウンデシル]-N'-n-デシルオキサミ
 ド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ) フェニ
 ル]-N'-n-オクタデシルオキサミド、N-[2-
 (p-ヒドロキシフェニルチオ) アセチル]-N'-n-
 ードデシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル
 チオ) アセチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-
 [3-(p-ヒドロキシフェニルチオ) プロピオニル]
 -N'-n-オクタデシル尿素、N-[p-(p-ヒド
 ロキシフェニルチオ) ベンゾイル]-N'-n-オクタ
 デシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチ
 オ) エチル]-N'-n-ードデカノイル尿素、N-[2
 - (p-ヒドロキシフェニルチオ) エチル]-N'-n-
 オクタデカノイル尿素、N-[p-(p-ヒドロキシ
 フェニルチオ) フェニル]-N'-n-オクタデカノイ
 ル尿素、3-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ) プ
 ロピオニル] カルバジン酸-n-オクタデシル、3-
 [11-(p-ヒドロキシフェニルチオ) ウンデカノイ
 ル] カルバジン酸-n-デシル、4-[2-(p-ヒド
 ロキシフェニルチオ) エチル]-1-n-テトラデシル
 セミカルバジド、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル
 チオ) エチル]-1-n-オクタデシルセミカルバジ
 ド、4-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ) フェニ
 ル]-1-n-テトラデシルセミカルバジド、1-[2
 - (p-ヒドロキシフェニルチオ) エチル]-4-n-
 テトラデシルセミカルバジド、1-[2-(p-ヒドロ
 キシフェニルチオ) エチル]-4-n-オクタデシルセ
 ミカルバジド、1-[p-(p-ヒドロキシフェニルチ
 オ) フェニル]-4-n-テトラデシルセミカルバジ
 ド、1-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ) アセチ
 ル]-4-n-テトラデシルセミカルバジド、1-[3
 - (p-ヒドロキシフェニルチオ) プロピオニル]-4
 -n-オクタデシルセミカルバジド、1-[11-(p

6

-ヒドロキシフェニルチオ) ウンデカノイル]-N'-n-
 n-デシルセミカルバジド、1-[p-(p-ヒドロキ
 シフェニルチオ) ベンゾイル]-4-n-オクタデシル
 セミカルバジド、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル
 チオ) エチル]-1-n-テトラデカノイルセミカルバ
 ジド、4-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ) エチ
 ル]-1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、4
 -[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ) フェニル]-
 1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、1-[2-
 (p-ヒドロキシフェニルチオ) アセトアミド]-1-
 n-ードデカノイルアミノメタン、1-[2-(p-ヒド
 ロキシフェニルチオ) アセトアミド]-1-n-オクタ
 デカノイルアミノメタン、1-[3-(p-ヒドロキシ
 フェニルチオ) プロパンアミド]-1-n-オクタデカ
 ノイルアミノメタン、1-[11-(p-ヒドロキシフ
 エニルチオ) ウンデカンアミド]-N'-n-デカノイ
 ルアミノメタン、1-[p-(p-ヒドロキシフェニル
 チオ) ベンズアミド]-1-n-オクタデカノイルアミ
 ノメタン、1-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)
 アセトアミド]-1-(N'-n-ードデシルウレイド)
 メタン、1-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ) ア
 セトアミド]-1-(N'-n-オクタデシルウレイ
 ド) メタン、1-[3-(p-ヒドロキシフェニルチ
 オ) プロパンアミド]-1-(N'-n-オクタデシル
 ウレイド) メタン、1-[11-(p-ヒドロキシフェ
 ニルチオ) ウンデカンアミド]-N'-(N'-n-デ
 シルウレイド) メタン、1-[p-(p-ヒドロキシフ
 エニルチオ) ベンズアミド]-1-(N'-n-オクタ
 デシルウレイド) メタン、1-{N'-[2-(p-ヒ
 ドロキシフェニルチオ) エチル] ウレイド}-1-n-
 オクタデカノイルアミノメタン、1-{N'-[p-
 (p-ヒドロキシフェニルチオ) フェニル] ウレイド}
 -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、N-[2-
 (p-ヒドロキシフェニルチオ) エチル]-N'-n-
 オクタデシルマロンアミド、N-[p-(p-ヒドロキ
 シフェニルチオ) フェニル]-N'-n-オクタデシル
 マロンアミド等が挙げられる。

【0016】本発明による電子受容性化合物はそれぞれ
 1種または2種以上を混合して使用してもよく、通常無
 色ないし淡色の染料前駆体に対する本発明による電子受
 容性化合物の使用量は、5~5000重量%、好ましく
 は10~3000重量%である。

【0017】本発明に用いられる通常無色ないし淡色の
 電子供与性染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱
 記録紙等に用いられるものに代表されるが、特に制限さ
 れるものではない。具体的な例としては、例えば下記に
 挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるも
 のではない。

【0018】(1) トリアリールメタン系化合物

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジ

メチルアミノフタリド (クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-フェニルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) -6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (9-エチルカルバゾール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (2-フェニルインドール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3- (1-メチルピロール-2-イル) -6-ジメチルアミノフタリド等、

【0019】 (2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4'-ビス (ジメチルアミノフェニル) ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等、

【0020】 (3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクトム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクトム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (3, 4-ジクロロアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (2-クロロアニリノ) フルオラン、

【0021】 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-エチル) トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-エチル) トリルアミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (4-ニトロアニリノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-メチル) プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-エチル) イソamilアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-メチル) シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-エチル) テトラヒドロフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

【0022】 (4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

【0023】 (5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジ

ナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト- (3-メトキシベンゾ) スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等。

【0024】 前記通常無色ないし淡色の染料前駆体はそれぞれ1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0025】 次に本発明の可逆性感熱記録材料の具体的製造方法について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】 本発明の可逆性感熱記録材料の製造方法の具体例としては、通常無色ないし淡色の染料前駆体と本発明による電子受容性化合物を主成分とし、これらを支持体上に塗布或いは印刷して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【0027】 通常無色ないし淡色の染料前駆体と、本発明による電子受容性化合物を可逆性感熱記録層に含有させる方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等が挙げられるが特定されるものではない。

【0028】 また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に添加する事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のラテックスなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】 また、可逆性感熱記録層の発色感度及び消色温度を調節するための添加剤として、熱可融性物質を可逆性感熱記録層中に含有させることができる。60℃～200℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃～180℃の融点を有するものが好ましい。一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。例えば、N-ヒドロキシメチルスチアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン、2, 2'-ビス (4-メト

キシフェノキシ) ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

【0030】本発明の可逆性感熱記録材料に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に
10 応じて任意に用いることができし、更に、透明、半透明或いは不透明にいずれであっても良い。また、これらに

【0031】本発明の可逆性感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層のみであっても良い。必要に応じて、可逆性感熱記録層上に保護層を設けることも又、可逆性感熱記録層と支持体の間に中間層を設けることもできる。この場合、保護層および/または中間層は2層ない
20 しは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。更に可逆性感熱記録層中および/または他の層および/または可逆性感熱記録層が設けられている面および/または反対側の面に、電気的、磁氣的、光学的に情報が記録可能な材料を含んでも良い。また、可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面にカール防止、帯電防止を目的としてバックコート層を設けることもできる。

【0032】可逆性感熱記録層は、各発色成分を微粉砕して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法、各発色成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法などにより得ることができる。この場合、
30 例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。

【0033】また、可逆性感熱記録層及び/または保護層及び/または中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホ
40 ハク酸ナトリウム等の分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを含有させることもできる。

【0034】

【作用】本発明による電子受容性化合物は、ロイコ染料を発色させる能力を持つにも拘らず、特異的に消色効果すなわち可逆効果も持ち合わせている。このことは全く予期しないことであり、通常の感熱記録材料に用いている電子受容性化合物、即ち、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等では
50

このような可逆効果は全く見られない。

【0035】本発明の感熱記録材料の画像形成及び消去原理は未だ明確ではないが、以下の様に考えられる。通常無色ないし淡色の染料前駆体は、フェノール性化合物のような電子受容性化合物と共に加熱すると染料前駆体から電子受容性化合物への電子移動が起こり発色する。この時、電子受容性化合物分子は発色した染料分子の極めて近傍に存在していると考えられる。また、発色した染料分子から電子受容性化合物分子を引き離すと、発色した染料分子は再び電子を受け取り、発色前の染料前駆体の状態となる。本発明は加熱により、電子受容性化合物分子と染料分子との距離を変化させ発色及び消色を行うものと考えられる。

【0036】さらに詳しく述べるならば、本発明による電子受容性化合物は、その構造の中に大きな脂肪鎖を持つため、染料前駆体分子および発色した染料分子との相溶性が低く、凝固した状態では互いに殆ど溶け合わないと考えられる。また、加熱熔融状態の様に染料前駆体分子と本発明による電子受容性化合物分子が自由に運動できる状態では、染料前駆体分子と本発明による電子受容性化合物分子は互いにある割合で溶け合い、発色状態となる。それ故、発色している熔融状態の混合物をゆっくり冷却すると、降温するに従い本発明による電子受容性化合物と染料分子は互いに溶け合わなくなって相分離し、消色する。この時、本発明による電子受容性化合物は分子内に、アミド結合等の水素結合能力を持つ結合を含有しているため、分子間水素結合により速やかに結晶化してしまう。一方、急速に冷却を行うと、相分離する前、即ち発色状態のままで固化するため、発色状態が固定され固化後も発色状態が安定に保持される。

【0037】以上のように、本発明による可逆性感熱記録材料は、染料分子と本発明による電子受容性化合物との相溶状態および相分離状態を作りだし、発色および消色状態を発現させるものと考えられる。発色を行うには、加熱に引き続き急速な冷却が起これば良く、例えばサーマルヘッド、レーザー光等による加熱により可能である。また、加熱後ゆっくり冷却すれば消色し、例えば熱ロール、熱スタンプ、サーマルヘッド、高周波加熱、熱風、電熱ヒーター或いはハロゲンランプ等の光源からの輻射熱等を用いることにより行える。

【0038】次に、化2で表される電子受容性化合物の具体的合成例の代表例を以下に示す。

【0039】合成例1

N-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素の合成。攪拌機、冷却器を付けた200mlのフラスコ内に、2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチルアミン10.0g及びメチルエチルケトン120mlを仕込み、窒素気流下60℃で加熱攪拌した。この溶液に、n-オクタデシルイソシアネート15.3gをゆっくり滴下すると、直ちに白色の結

晶が析出した。反応温度を90℃に上げ1時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却後、析出した結晶を濾取した。クロロホルムより再結晶を行い、目的物27.5gを得た。融点121℃。

【0040】合成例2

N-[11-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ウンデカノ]-N'-n-デカノヒドラジドの合成。攪拌機、冷却器を付けた200mlのフラスコ内に、[11-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ウンデカノ]ヒドラジド12.0g、トリエチルアミン2.86g及びジメチルアセトアミド140mlを仕込み、窒素気流下水冷しながら攪拌した。この溶液にn-デカン酸クロリド6.76gをゆっくり滴下すると、白色の結晶が析出した。一昼夜室温で放置後、300mlの蒸留水に投入し析出した結晶を濾取した。i-プロパノールより再結晶を行い、目的物14.4gを得た。融点161℃。

【0041】合成例3

N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオメチル)ベンゾ]-N'-n-オクタデカノヒドラジドの合成。攪拌機、冷却器を付けた200mlのフラスコ内に、p-ヒドロキシチオフェノール4.7g、N-(p-クロロメチルベンゾ)-N'-n-オクタデカノヒドラジド14.0g、水酸化カリウム2.1g及びメタノール130mlを仕込み、窒素気流下50℃で6時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却後、300mlの蒸留水に投入し析出した白色結晶を濾取した。i-プロパノールより再結晶を行い、目的物13.8gを得た。融点164℃。

【0042】合成例4

N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]-N'-n-オクタデシルオキサミドの合成。攪拌機、冷却器を付けた200mlのフラスコ内に、N-p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニルオキサミド酸エチルエステル57.1g、n-オクタデシルアミン3.4g及びエタノール120mlを仕込み、加熱還流すると結晶が析出した。還流を1時間続けた後、室温まで冷却し結晶を濾別した。i-プロパノールより再結晶を行い、目的物5.2gを得た。融点163℃。

【0043】合成例5

1-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロパンアミド]-1-n-オクタデカノイルアミノメタンの合成。攪拌機、冷却器を付けた200mlのフラスコ内に、3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロパンアミド8.0g、N-ヒドロキシメチル-n-オクタデカンアミド10.6g、濃塩酸5滴及びテトラヒドロフラン120mlを仕込み、60℃で5時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却後、300mlの蒸留水に投入し析出した白色結晶を濾取した。i-プロパノールより再結晶を行い、目的物12.0gを得た。融点172℃。

【0044】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳しく説明する。

【0045】実施例1

(A) 可逆性感熱塗液の作成

染料前駆体である3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン40部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液90部と共にボールミルで24時間粉碎し、染料前駆体分散液を得た。次いでN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-オクタデシル尿素100部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液400部と共にボールミルで24時間粉碎し分散液を得た。上記2種の分散液を混合した後、10%ポリビニルアルコール水溶液200部、水400部を添加、よく混合し、可逆性感熱塗液を作成した。

【0046】(B) 可逆性感熱記録材料の作成

(A)で調製した可逆性感熱塗液をポリエチレンテレフタレート(PET)シートに、固形分塗抹量4g/m²となる様に塗抹し、乾燥後、スーパーカレンダーで処理して可逆性感熱記録材料を得た。

【0047】実施例2

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]-N'-n-テトラデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0048】実施例3

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[10-(p-ヒドロキシフェニルチオ)デシル]-N'-n-デシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0049】実施例4

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジドを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0050】実施例5

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[11-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ウンデカノ]-N'-n-デカノヒドラジドを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0051】実施例6

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)ベンゾ]-N'-n-テトラデカノヒドラジドを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0052】実施例7

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロピル]-N'-n-オクタデシルオキサミドを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0053】実施例8

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、N-[p-(p-ヒドロキシフェニルチオ)フェニル]-N'-n-オクタデシルオキサミドを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0054】実施例9

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、1-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロピオニル]-4-n-テトラデシルセミカルバジドを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0055】実施例10

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、1-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアミド]-1-n-テトラデカノイルアミノメタンを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0056】実施例11

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、1-[3-(p-ヒドロキシフェニルチオ)プロパンアミド]-1-(N'-n-オクタデシルウレイド)メタンを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0057】比較例1

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、没食子酸とステアリルアミンとの塩を使用した他は、実施例1と同様にした。

【0058】比較例2

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、

に、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用した他は、実施例1と同様にした。

【0059】比較例3

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニルチオ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、p-(n-オクタデシルチオ)フェノールを使用した他は、実施例1と同様にした。

【0060】試験1(発色濃度=熱応答性)

実施例1~11および比較例1~3で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MGF1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、得られた発色画像の濃度を濃度計マクベスRD918を用いて測定した。結果を表1に示した。

【0061】試験2(発色濃度の経時変化=画像安定性)

実施例1~11および比較例1~3で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MGF1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて、印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、温度50℃、相対湿度30%の雰囲気下に14時間保存した後、試験1と同様にして、発色部の濃度を測定し、下記数1により画像残存率を計算した。結果を表1に示した。

【0062】

$$[\text{数1}] A = (C/B) \times 100$$

A: 画像残存率(%)

B: 試験前の画像濃度

C: 試験後の画像濃度

【0063】試験3(画像の消去性)

実施例1~11および比較例1~3で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MGF1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、得られた発色画像部に熱スタンプを用いて120℃で1秒間加熱した後、試験1と同様にして濃度を測定した。結果を表1に示した。

【0064】

【表1】

	試験1 発色部の濃度	試験2 画像残存率	試験3 消去部の濃度	コントラスト
実施例1	1.29	85%	0.16	○
実施例2	1.41	88%	0.19	○
実施例3	1.42	96%	0.21	○
実施例4	1.30	95%	0.14	○
実施例5	1.40	99%	0.10	○
実施例6	1.33	92%	0.11	○
実施例7	1.28	90%	0.09	○
実施例8	1.41	91%	0.07	○
実施例9	1.27	90%	0.09	○
実施例10	1.29	96%	0.12	○
実施例11	1.27	92%	0.14	○
比較例1	0.47	53%	0.23	△
比較例2	1.37	96%	1.28	×
比較例3	0.68	41%	0.26	△

【0065】表1中、○は消去部の濃度が発色部の濃度の30%未満で発色部と消去部のコントラストが良好、△は消去部の濃度が発色部の濃度の30%以上80%未満でコントラストが不十分、×は消去部の濃度が発色部の濃度の80%以上で可逆性が認められないことを表す。

【0066】

【発明の効果】表1に示したように、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる前記一般式1で表される電子受容性化合物とを含有する可逆性感熱記録材料により、良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を得ることができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.